

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73164

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 G 59/50 | N J A | 8416-4 J | | |
| C 0 8 L 63/00 | N J Q | 8830-4 J | | |
| G 0 2 F 1/1339 | 5 0 5 | 8302-2 K | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-189505

(22)出願日 平成4年(1992)7月16日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 町田 貢一

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 田原 修二

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 伊丹 清次

千葉県茂原市東郷1900番地 三井東圧化学
株式会社内

(54)【発明の名称】 液晶封止用樹脂組成物及び液晶封止用セルの製造方法

(57)【要約】

【構成】 エポキシ樹脂、有機酸ヒドラジド化合物、ゴム、充填剤及び溶剤を主成分とする樹脂組成物であつて、かつ該樹脂組成物中、溶剤抽出法による不純物濃度が1重量%未満である液晶封止用樹脂組成物。該樹脂組成物をセル用基材上に塗布し予備乾燥させた後、セル用被着材をあてがい、加熱硬化させ液晶封止用セルを製造する。ゴムとしては、アクリルエステル系、シリコーン系、共役ジエン系の重合体等、その平均粒径が0.01～5μmで、いわゆる海／島構造のものである。その量は該樹脂組成物中、0.5～25重量%である。

【効果】 この樹脂組成物を用いることにより、にじみや油滴を発生せず、作製される液晶パネルを厳しい環境(80℃×95%RH、2000時間放置)下にさらしても、高信頼性のある液晶封止用セルを得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、有機酸ヒドラジド化合物、ゴム、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、該樹脂組成物中、溶剤抽出法による不純物濃度が 1 重量%未満であることを特徴とする液晶封止用樹脂組成物。

【請求項 2】 該樹脂組成物をセル用基材上に塗布し予備乾燥させた後、セル用被着材をあてがい、加熱硬化させることを特徴とする液晶封止用セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、近年の表示機能の多様化と厳しい使用環境で使用できる高い信頼性を要求される液晶表示装置の封止に適する樹脂組成物、及び、該樹脂組成物を用いる液晶封止用セルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題点】 近年、電子・電気部品や精密機械の業界を中心にして、液晶表示装置を用いた、いわゆる、フラットパネル（以下、液晶パネルと称する。）の開発が盛んである。当初、液晶パネルは卓上計算機、腕時計、玩具等の消耗品に多く使用されてきたが、最近では、パーソナルコンピューター、自動車用計器類、カラーテレビ、産業用機器等へと利用分野が広がっている。それに伴って、表示機能の多様化と厳しい使用環境に対応できる液晶パネル用構成部品、材料等が要望されている。従来、液晶パネルの構成材料の一つである液晶封止用樹脂については、一液系加熱硬化性エポキシ樹脂や紫外線硬化性樹脂が用いられている。例えば、特開昭57-137317 号公報及び特開昭59-157330 号公報には、一液系加熱硬化性エポキシ樹脂が記載されている。しかし、これらの材料では、最近の表示機能の多様化と厳しい使用環境に対応するための高信頼性において不十分であり、更に液晶を封入した完成品の検査におけるにじみや油滴の問題に関しても不満足であった。つまり、セルギャップの縮小、大型パネルへの移行等により、できるだけ細かいシール巾、セルギャップの小さい（シール層の薄い）封止材で高信頼性を有し、しかも、液晶を封入した完成品の検査において、にじみや油滴の少ない封止材が要望されている。本発明の目的は、このような液晶表示体の高信頼性の要望に応えるべく、広い応用範囲での適用性を有した、高信頼性のある液晶封止用樹脂組成物を提供することである。

【0003】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、従来のエポキシ樹脂系封止材に特定のゴムを併用し、更に該樹脂組成物中の不純物をある一定の量以下に抑制することによって、上記の要望を満足する液晶封止用樹脂組成物が得られ、この樹脂組成物を用いて高信頼性の液晶封止用セルが製造できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、（１）エポキシ樹脂、有機酸ヒドラジド化合物、ゴム、充填剤及び溶剤を主成分とする液晶封止用樹脂組成物であって、該樹脂組成物中、溶剤抽出法による不純物濃度が 1 重量%未満であり、（２）該樹脂組成物をセル用基材上に塗布し予備乾燥させた後、セル用被着材をあてがい、加熱硬化させることを特徴とする液晶封止用セルの製造方法である。

【0004】 まず、本発明の樹脂組成物を具体的に説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂とは、分子中にエポキシ基を二個以上有する化合物である。例えば、

（１）①、ビスフェノール A、ビスフェノール F、②、フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの付加縮合したノボラック樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン及びレゾルシノールのようなヒドロキシ化合物、③、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、キシリレンジアミン等のアミン化合物、④、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、⑤、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ化合物等と、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等のエビハロヒドリン及びメチルエピクロロヒドリン等のメチルエビハロヒドリンとの重縮合樹脂並びに該重縮合樹脂をハロゲン化した樹脂、（２）エポキシ化大豆油等のエポキシ化脂肪酸類及びその誘導体、（３）エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等のエポキシ化ジエン重合体類、（４）3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノール、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等である。これらは、一種類又は二種類以上使用してもよい。これらの中でも、特に好適なものとしては上記（１）の群、更に、とりわけ①～③のものがよい。

【0005】 本発明に用いるエポキシ樹脂の平均分子量は、通常 300～1500、好ましくは 400～1000である。この平均分子量が 300未満では、セルを構成している材料との密着性が悪く、充分な物理的・化学的安定性は得られず、また、耐熱性が特に落ちることになる。また、これが 1500 を越えると、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しいため予備乾燥後のセル用基材とセル用被着材を積み重ねた場合に、外的な衝撃、振動等によりずれるとか、封止材を塗布する際の作業性が落ちる等の欠陥を有する。なお、ここでいう平均分子量とは、数平均分子量であり、用いるエポキシ樹脂が二種以上の場合は、それらの平均した数平均分子量を意味する。本発明において、エポキシ樹脂の硬化剤として使用される有機酸ヒドラジド化合物としては、サルチル酸ヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド等の一塩基酸ヒドラジド化合物、及び、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、チオジプロピオン酸ジヒドラジド、フ

ランジカルボン酸ジヒドラジド、シクロヘキサンカルボン酸ジヒドラジド等の二塩基酸ジヒドラジド化合物から選ばれた一種類又は二種類以上のものである。これらの中、特に、二塩基酸ジヒドラジド化合物が適している。

【0006】これらの有機酸ヒドラジド化合物はエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、エポキシ樹脂と混合した場合、室温での貯蔵安定性がよく、混合物は一液型エポキシ樹脂として使用できる。また、有機酸ヒドラジド化合物は、他の一液型エポキシ樹脂接着剤に使用される硬化剤、例えば、ジシアンジアミド及びその誘導体、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス等に比べ、比較的低温で硬化反応を開始するとともに、極めて高度な耐熱性、耐冷熱性及び耐水性を付与させる硬化を有し、しかも、電気的に有害な物質の発生もない。

【0007】エポキシ樹脂の硬化剤の量としては、エポキシ樹脂のエポキシ基1モル当たり通常0.05～0.50モル、好ましくは0.15～0.35モルのヒドラジド基を有する有機酸ヒドラジド化合物を使用する。この量が0.05モル未満では、硬化に長時間要するという作業的欠陥を生ずるとともに、封止材の接着強度の低下、製造されるセルの電気絶縁性が不十分となる等の欠陥を生じる。また、この量が0.50モルを越えると、とりわけ耐湿性が低下するという問題を生ずる。なお、一般的に固体である有機酸ヒドラジド化合物を均一かつ細かく分散させるため、三本ロール等で混練して混合することが好ましい。

【0008】本発明に用いるゴムとは、エポキシ樹脂系封止材が硬化した後に樹脂層の中にゴム粒子が分散している、いわゆる、海ノ島構造をとることができるゴムであればいずれでもよい。このゴムとしては、例えば、アクリルエステル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系等が挙げられるが、特に、アクリルエステル系、シリコン系、共役ジエン系の重合体が好ましく、更に、アクリルエステル系、シリコン系がより好ましい。これらは単独で用いても、また併用してもよい。

【0009】ゴム粒子の分散の方法としては、エポキシ樹脂に分散してもよく、あるいは、エポキシ樹脂に溶解したのち硬化時に析出させてもよい。エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でゴム粒子を生成させる方法もよい。好ましくは、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体、エポキシ樹脂とのグラフト共重合体の存在下でゴム粒子を生成させる方法等のゴムの粒径を制御し易い方法がよい。これらの方法は、ゴムと樹脂界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。ゴムと樹脂界面に相互作用を有しないと硬化後に凝集しやすく、高度の信頼性を保持しにくい。また、ゴムは適度に架橋していると、硬化による応力によってもゴム粒子が変形等しにくく、一層よい。

【0010】アクリルエステル系ゴムとしては、コア・シェル型エマルジョンを乾燥して得られるゴム粒子を用いる方法、及び、特開昭55-16053号公報又は特開昭55-21432号公報に開示されているようなものがあるが、分散方法や分散後の粘度の点からすると、後者のものが好ましい。シリコン系ゴムとしては、シリコンゴム微粒子を用いる方法、特開昭60-72957号公報に開示されている方法、特開平3-170523号公報に開示されている方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能なヒドロジェン基含有シリコンを反応させてグラフト体を生成し、グラフト体の存在下でシリコンゴムモノマーを重合させる方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してそれに重合可能なビニル基含有シリコンモノマーを反応させグラフト体を生成する方法、このグラフト体の存在下でシリコンゴムモノマーを重合させる方法等がある。好ましくは、シリコンゴム微粒子を用いずにグラフト体及びグラフト体を生成後ゴム粒子を生成する方法がよく、これらの方法では、生成するゴム粒子を制御しやすく、又分散後の粘度の上昇が少なく、封止材の印刷性に好結果をもたらす。これらの方法は、ゴムと樹脂界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。ゴムと樹脂界面に相互作用を有しないと硬化後に凝集しやすく、高度の信頼性を保持しにくい。また、ゴムは適度にゲル化していると硬化による応力によってもゴム粒子が変形等しにくく、なおよいので、使用するモノマー類を選ぶとなおよい。アクリルエステル系ゴムでも同様のことが言え、グラフト体にグリシジル基を有するモノマーを用いたり、多価のビニル基を有するモノマーを適量使用するなどの工夫をすればよい。

【0011】共役ジエン系ゴムとしては、例えば、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレン等のモノマーを重合又は共重合して製造することができ、市販品を使用することができる。特に、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等はエポキシ樹脂に溶け、硬化時にゴムが析出するタイプで比較的ゴム粒子を制御し易い。しかしながら、粒径の制御は難しく、前記の二方法（アクリルエステル系ゴム及びシリコン系ゴム）に比べると、性能上、不十分になることがある。

【0012】本発明に用いるゴムの粒径としては、平均粒径が通常0.01～5 μm 、好ましくは0.01～2 μm の粒子で分散している、いわゆる、海ノ島構造をとることができるゴムがよい。平均粒径が上記の範囲外では、本発明の高信頼性が得られず、性能の低下がある。また、ゴムの使用量は、該樹脂組成物中、通常0.5～25重量%、好ましくは2～20重量%である。この量が0.5重量%未満では、湿潤雰囲気時の接着強度が充分でなく、

25重量%を越えると、封止材の粘度が上昇し、封止材の印刷性等の作業性が落ちたり、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しくなる等の支障がでる。

【0013】本発明で用いる充填剤としては、(1)炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム等のケイ酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化ケイ素等の酸化物、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤、及び、(2)ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ポリエステル粉、ポリ塩化ビニル粉、ポリスチレン粉、ポリ酢酸ビニル粉、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリレート粉、ポリウレタン粉、尿素樹脂粉、フェノール樹脂粉、ベンゾグアナミン樹脂粉、エポキシ樹脂粉等の有機充填剤がある。これらの充填剤の添加量は、本発明に用いる封止材の組成、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、一般的には、エポキシ樹脂100重量部に対して1~100重量部の範囲が望ましい。この量が1重量部未満では、塗布作業性が悪く、塗布されたパターンの保持性も劣る等の欠陥を生じやすい。また、この量が100重量部を越えると、スクリーン印刷等による塗布に支障をきたしがちである。なお、充填剤の混合に当っては、スクリーン印刷時のスクリーンの目詰り防止等のため三本ロール等で混練し微細化して使用することが望ましい。

【0014】本発明において、封止材は溶剤を含有することが望ましく、溶剤としては、その沸点70~250℃のものが望ましい。具体的には、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、ナフタリン、ピネン等の炭化水素類；四塩化炭素、塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエチレン、ヘキサクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,2,3-トリクロロプロパン、塩化ブチル、塩化アミル、塩化-2-エチルヘキシル、臭化エチレン、テトラブromoエタン、クロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ブromoベンゼン等のハロゲン化炭化水素；エタノール、イソプロパノール、*n*-アミルアルコール、フーゼル油、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-デカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール類；*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、エチルフェニルエーテル、1,4-ジオキサン、トリオキサン、ジエチルアセタール等のエーテル及びアセタール類；ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸ベンジル、酪酸イソアミル、乳酸エチル、安息香酸メチル、シュウ酸ジエチル等のエステル類；エチレングリコール、メチルセロ

ソルブ、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、ジブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトールアセテート、ブチルカルビトール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等の多価アルコール類とその誘導体；ジメチルスルホキシド等の含硫黄溶剤、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド等の含窒素溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は一種類であってもよいし、二種類以上を組み合わせて使用しても差し支えない。

【0015】本発明で用いる溶剤の沸点が70℃未満では、封止材の貯蔵中又は封止材塗布作業中に溶剤が揮発して封止材の粘度が上がり、作業性を悪化させる傾向がある。また、溶剤の沸点が250℃を越えると、予備乾燥工程に長時間を要するとともに、塗布された封止材中に溶剤が残留してセル中の液晶の性能を低下させる危険性があり、かつ接着性が不足することがある。本発明で溶剤を添加する理由は、封止材に流動性を与え、適度な塗布性を与えるためである。したがって、溶剤の添加量はこれらの条件を満たすように調節することが必要であるが、一般的には、エポキシ樹脂100重量部に対して0~70重量部の範囲が適当である。

【0016】本発明においては、必要に応じて他の公知の硬化剤を添加することは、本発明の効果を損なわない範囲であれば何ら差し支えない。その硬化剤として、例えば、芳香族アミン、脂肪族アミン、酸無水物、三フッ化ホウ素化合物、ジシアンジアミド及びその誘導体、イミダゾール類及びその塩類、ジアミノマレオニトリル及びその誘導体、ナイロン類、尿素誘導体が挙げられる。更に、硬化促進剤、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の表面改質剤、及び、顔料、可塑剤、レベリング剤、反応性希釈剤、消泡剤等の各種添加剤を、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で用いることもできる。本発明に用いる封止材は、上記に説明した各種成分を含有してなるものであるが、更に、液晶封止用セルに用いる見地からは、例えば、当初溶剤を含んだ封止材として25℃で100~1500ポイズの粘度を有し、かつ溶剤を含んだ封止材として1mm厚に塗布した塗膜が溶剤の揮発後には塗膜面を垂直にしても流動性を持たないことが好ましい。

【0017】次に、本発明における不純物とは、該樹脂組成物中に含まれる不純物であって、本硬化終了後で硬化組成物中の一部にならないもの、分子量が小さく溶剤抽出されやすいものをいう。該不純物は、液晶を封入した後、液晶に溶け出したり、抽出され、にじみや油滴の原因となる物質である。この物質の生じる度合いは使用する液晶の種類によって違ってくるが、それは不純物濃度として下記の定量分析法により求められる。この値は、液晶を封入した完成品の検査の結果とよく一致する。すなわち、該不純物が1重量%未満であれば、完成品の検査では良好であるということが判明した。

【0018】本発明において、該不純物の濃度を1重量

%未満に抑えるためには、種々の方法がある。例えば、該樹脂組成物の構成成分の純度を向上させ、不純物の濃度が1重量%未満になるように工夫する方法、該樹脂組成物の構成成分を混合溶剤により予め抽出し、該不純物の濃度を低下させておく方法、該樹脂組成物をそれ自体に溶解しない溶剤で洗浄する方法等、いずれでもよく、ともかく該不純物の濃度を1重量%未満に抑えられればよい。不純物の濃度は1重量%未満であればよいが、好ましくは0.5重量%以下がよい。

【0019】なお、本発明において、不純物の定量分析法は次のとおりである。該樹脂組成物の硬化物を100メッシュパスの微粉に粉碎し、該粉碎品1gを混合溶剤（*n*-ヘキサン/酢酸エチル=9/1重量比）100gにて強撹拌し、不純物を抽出する。該抽出液中の不純物をガスクロマトグラフにより分析し、（不純物のピーク面積の総量/ピーク面積の総量）×100を該抽出液中の不純物濃度と仮定して算出し、それを該樹脂組成物当りに換算し、不純物濃度（重量%）とする。

【0020】更に、本発明の液晶封止用セルの代表的な製造方法を具体的に説明する。前記のエポキシ樹脂、有機酸ヒドラジド化合物、ゴム、充填剤並びに所望により溶剤を主成分とする封止材に所望のギャップを得るための充填剤（スペーサー）を混合した封止材を、主としてスクリーン印刷によりセル用基材の上に適当な膜厚、通常は所望膜厚の2～3倍程度の厚さ、になるように塗布し、乾燥炉等で予備乾燥させる。その後、セル用被着材をかぶせ、コレット加圧、バキュームピン等で加圧しながら、乾燥炉、ホットプレート、ヒーターブロック、赤外線ヒーター等の手段により加熱硬化させる。

【0021】本発明で用いるセル用基材とは、（1）ガラス等の無機質材料、及び、（2）上記無機質材料をシランカップリング剤等の表面改質剤で表面処理したもの、透明電極や配向膜等を与えるため表面処理したもの等が代表的である。また、本発明で用いるセル用被着材とは、前記セル用基材と同様な（1）及び（2）が代表的であり、前記セル用基材と同一の材料と形状を有するものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0022】本発明における予備乾燥とは、封止材中に含有する溶剤を充分揮発させ、かつ、この後セル用被着材をかぶせ加熱硬化させる際に封止材層が被着材の接着部分になじむよう適度な流動性を維持させること、並びに封止材中に残存する微量水分を揮発させることを意味する。乾燥条件としては、気流中、通常室温から130℃で5分～6時間の範囲であり、生産性や経済性を考慮すると、60～110℃で20～120分の範囲が望ましい。

【0023】本発明における加熱硬化とは、封止材成分中、エポキシ樹脂と有機酸ヒドラジド化合物との硬化反応を充分行わせること、かつ、封止材によりセル用基材とセル用被着材とを接着結合させることを意味する。硬化条件としては、気流中通常130～220℃で5～180分

であり、好ましくは150～200℃で20～120分の範囲が適当である。

【0024】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。以下において、「部」と「%」は重量基準である。

合成例1

ゴム成分として、次のものを合成した。ビスフェノールFとエピクロロヒドリンとから作られるビスフェノールF系エポキシ樹脂（エピクロン830S；商品名、大日本インキ社製）600部、アクリル酸12部、及び、トリエチルアミン1部を加え、110℃まで昇温し5時間反応させることにより、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂613部を製造した。次に、これにブチルアクリレート350部、グリシジルメタクリレート20部、ジビニルベンゼン1部、アゾビスジメチルバレロニトリル1部、及び、アゾビスイソブチロニトリル2部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とアクリルエステル系とのグラフト重合体を製造した。この重合体（A-1）は平均粒径0.05μmのいわゆる海／島構造を有しており、エポキシ当量305g/eq、ゴム含有量37.9%である。

【0025】合成例2

合成例1と同様に操作して、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂613部を製造した。次に、これにヒドロキシエチルアクリレート5部、ブチルアクリレート10部、及び、アゾビスイソブチロニトリル1部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とアクリルエステル系とのグラフト重合体を製造した。更に、これに、分子中にメトキシ基を有するシリコン中間体（DC-3037；商品名、東レシリコン社製）70部、及び、ジブチルスズジラウレート0.3部を加え、1時間反応した。反応の後半30分間、20Torrの減圧下で生成するメタノールを留去した。このようにしてエポキシ樹脂の変成樹脂とシリコン化合物とのグラフト体を製造した。これに、常温硬化型シリコンゴムとして、KE-1204A（商品名、信越化学工業社製）とKE-1204B（商品名、信越化学工業社製）の1：1混合液300部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコンゴムの分散したエポキシ樹脂を製造した。この重合体（A-2）は平均粒径1.5μmのいわゆる海／島構造を有しており、エポキシ当量308g/eq、ゴム含有量30.0%である。

【0026】合成例3

合成例1と同様に操作して、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂613部を製造した。次に、これにラジカル反応性シリコンオイル（X-22-5002；商品名、信越化学工業社製）50部、及び、アゾビスイソブチロニトリル1部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とシリコン化合物とのグラフト重合

体を製造した。更に、これに、常温硬化型シリコーンゴムとして、KE-1204A（商品名、信越化学工業社製）とKE-1204B（商品名、信越化学工業社製）の1：1混合液300部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコーンゴムの分散したエポキシ樹脂を製造した。この重合体（A-3）は平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のいわゆる海ノ島構造を有しており、エポキシ当量 297 g/eq 、ゴム含有量31.1%である。

【0027】実施例1～3

表1（表1）の各種成分の中、エポキシ樹脂A、エポキシ樹脂B、重合体（A-1）～重合体（A-3）、及び硬化剤（アジピン酸ジヒドライド）のそれぞれ1部に対し、混合溶剤（*n*-ヘキサン/酢酸エチル＝9/1重量比）10部の割合で混合し、常温で3時間強撹拌し、溶剤抽出させ、溶剤を除去乾燥した。その後、上記の抽出操作で得た四成分及び他の成分を、表1（表1）のような割合でヘンシェルミキサー、ダルトンミキサー、ボールミル等の混合機にて混合し、三本ロールにて粒径が $10\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下）になるまで混練する。混練物100部、及び、スペーサー（径 $5\mu\text{m}$ 、ミルドファイバー）1.5部を室温で充分混合する。得られた液晶封止用樹脂組成物を1枚目のガラス基板（透明電極付き）に液晶封入口を残して、スクリーン印刷（325メッシュ）した。次に、 90°C で20分間予備乾燥し、室温にて冷却した。更に、得られたガラス基板に2枚目のガラス基板（透明電極付き）を張り合わせ、蝶クリップで圧着した後、 150°C で60分間本硬化させた。ここで得られた空パネルについて、下記のように評価し、その結果を表3（表3）に示した。一方、得られた空パネルにおいて、液晶封入口からビフェニル型液晶を封入し、封入口をストラクトボンドES-280（商品名、三井東圧化学社製）で封じて、液晶パネルを作製した。得られた液晶パネルについて、下記のように評価し、その結果を表3（表3）に示す。

【0028】実施例4～6

表1（表1）の各種成分の中、溶剤（メチルカルビトール）だけを除く成分を所定の割合で混合し、更に該混合物1部に対し、混合溶剤（*n*-ヘキサン/酢酸エチル＝9/1重量比）10部の割合で混合し、常温で3時間強撹拌し、溶剤抽出させ、溶剤を除去乾燥した。その後、上記の抽出操作で得た混合物と溶剤（メチルカルビトール）を、表1（表1）のような割合で混合機にて混合し、三本ロールにて粒径が $10\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下）になるまで混練する。これ以降は実施例1～3と全く同様に操作して、空パネルと液晶パネルを得た。得られたものについて、実施例1～3と同様に評価

し、その結果を表3（表3）に示す。

【0029】比較例1～4

実施例1～6における抽出操作を行わずに、表2（表2）のような割合で各種成分を混合機にて混合し、三本ロールにて粒径が $10\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下）になるまで混練する。これ以降は実施例1～6と全く同様に操作して、空パネルと液晶パネルを得た。得られたものについて、実施例1～6と同様に評価し、その結果を表3（表3）に示す。なお、作製した空パネルと液晶パネルの評価は、次のように行なった。

・作業性：空パネルを作製するまでの印刷性、予備乾燥、張り合わせ、本硬化までの性能を総称しており、総合的に判定した。

評価 ×・・・問題あり、△・・・若干問題あり、
○・・・良好

◎・・・優れている

・パターン形状性：空パネルにおいて、樹脂硬化物からの透明な物質のにじみの有無とパターン形状の良否を顕微鏡（倍率200）で観察した。

評価 ×・・・透明物質多い、パターン形状乱れ
△・・・透明物質やや多い、パターン形状やや乱れ
○・・・透明物質なし、パターン形状良好

【0030】電気特性：液晶パネルを $80^{\circ}\text{C}\times 95\%\text{RH}$ の環境に2000時間放置後、端子間の比抵抗を測り、変化率の分布にて長期の信頼性の判定をした。

評価 ×・・・変動が大きく長期の信頼性に乏しい

△・・・変動が中で長期の信頼性にやや乏しい

○・・・変動が小で長期の信頼性良好

・密着性：液晶パネルを $80^{\circ}\text{C}\times 95\%\text{RH}$ の環境に2000時間放置後、ナイフを封入口から挿入してパネルの剥離状況を観察した。

評価 ×・・・簡単に剥離する、△・・・剥離やや難、○・・・剥離せず

・にじみ：液晶パネルを動作し、その配向不良にて顕微鏡で感知できないにじみを調べた。

評価 ×・・・配向不良が大きい、△・・・配向不良が中程度である

○・・・配向不良が小で良好である

・油滴：液晶パネルを顕微鏡（倍率200）で観察し、油滴の個数を調べた。

評価 ×・・・油滴が多い、△・・・油滴が中程度である

○・・・油滴が小で良好である

【0031】

【表1】

表 1

組成単位； 部

| | 実 施 例 | | | | | |
|----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| エポキシ樹脂 A (* 1) | 280 | 280 | 280 | 280 | 280 | 280 |
| エポキシ樹脂 B (* 2) | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 | 220 |
| A-1 | 150 | — | — | 150 | — | — |
| A-2 | — | 150 | — | — | 150 | — |
| A-3 | — | — | 150 | — | — | 150 |
| アジピン酸ジヒドラジド | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| アエロジル | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| アルミナ | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| メチルカルビトール | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 不純物濃度 (%) | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.7 | 0.9 | 0.8 |

* 1 ; ビスフェノール A / エピクロロヒドリン重縮合型
エポキシ樹脂

分子量 900 , エポキシ当量 450 g / eq

* 2 ; ビスフェノール F / エピクロロヒドリン重縮合型

エポキシ樹脂

分子量 540 , エポキシ当量 200 g / eq

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

表 2

組成単位； 部

| | 比 較 例 | | | |
|----------------|-------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| エポキシ樹脂 A (* 1) | 280 | 280 | 280 | 370 |
| エポキシ樹脂 B (* 2) | 220 | 220 | 220 | 280 |
| A-1 | 150 | — | — | — |
| A-2 | — | 150 | — | — |
| A-3 | — | — | 150 | — |
| アジピン酸ジヒドラジド | 50 | 50 | 50 | 50 |
| アエロジル | 50 | 50 | 50 | 50 |
| アルミナ | 150 | 150 | 150 | 150 |
| メチルカルピトール | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 不純物濃度 (%) | 1.5 | 2.1 | 1.9 | 1.0 |

【 0 0 3 3 】

【 表 3 】

表 3

| 評価項目 | 作業性 | パターン 形状性 | 電気特性 | 密着性 | にじみ | 油 滴 |
|-------|-----|-------------|------|-----|-----|-----|
| 実施例 1 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | ◎ | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| 比較例 2 | ◎ | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| 比較例 3 | ◎ | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| 比較例 4 | ○ | ○ | × | × | △ | △ |

【0034】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いることにより、にじみや油滴を発生せず、作製される液晶パネルを

厳しい環境（80℃×95%RH、2000時間放置）下にさらしても、高信頼性のある液晶封止用セルを得ることが可能となった。

【手続補正書】

【提出日】平成5年10月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】まず、本発明の樹脂組成物を具体的に説明する。本発明に用いるエポキシ樹脂とは、分子中にエポキシ基を二個以上有する化合物である。例えば、

(1) ①. ビスフェノールA、ビスフェノールF、②. フェノール又はクレゾールとホルムアルデヒドとの付加縮合したノボラック樹脂、テトラヒドロキシフェニルメタン及びレゾルシノールのようなヒドロキシ化合物、③. ジアミノジフェニルメタン、アニリン、キシリレンジアミン等のアミン化合物、④. グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、⑤. フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシ化合物等と、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のエピハロヒドリン及びメチルエピクロロヒドリン等のメチルエピハロヒ

ドリンとの重縮合樹脂並びに該重縮合樹脂をハロゲン化した樹脂、(2) エポキシ化大豆油等のエポキシ化脂肪酸類及びその誘導体、(3) エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソブレン等のエポキシ化ジエン重合体類、(4) 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノール、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル等の脂肪族エポキシ樹脂等である。これらは、一種類又は二種類以上使用してもよい。これらの中でも、特に好適なものとしては上記(1)の群、更に、とりわけ①～③からなるものがよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】アクリルエステル系ゴムとしては、コア・シェル型エマルジョンを乾燥して得られるゴム粒子を用いる方法、及び、特開昭55-16053号公報又は特開昭55-2

1432号公報に開示されているようなものがあるが、分散方法や分散後の粘度の点からすると、後者のものが好ましい。シリコン系ゴムとしては、シリコンゴム微粒子を用いる方法、特開昭60-72957号公報に開示されている方法、特開平3-170523号公報に開示されている方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能なヒドロジエン基含有シリコンを反応させてグラフト体を生成し、グラフト体の存在下でシリコンゴムモノマーを重合させる方法、エポキシ樹脂に二重結合を導入してそれに重合可能なビニル基含有シリコンモノマーを反応させグラフト体を生成する方法、このグラフト体の存在下でシリコンゴムモノマーを重合させる方法等がある。好ましくは、シリコンゴム微粒子を用いずにグラフト体及びグラフト体を生成後ゴム粒子を生成する方法がよく、これらの方法では、生成するゴム粒子を制御しやすく、また、分散後の粘度の上昇が少なく、封止材の印刷性に好結果をもたらす。これらの方法は、ゴムと樹脂界面に相互作用を有して安定に分散している方法である。ゴムと樹脂界面に相互作用を有しないと硬化後に凝集しやすく、高度の信頼性を保持しにくい。また、ゴムは適度にゲル化していると硬化による応力によってもゴム粒子が変形等しにくくなるので、使用するモノマー類を選ぶとなおよい。アクリルエステル系ゴムでも同様のことが言え、グラフト体にグリシジル基を有するモノマーを用いたり、多価のビニル基を有するモノマーを適量使用するなどの工夫をすればよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明に用いるゴムの粒径としては、平均粒径が通常 0.01 ~ 5 μm 、好ましくは 0.01 ~ 2 μm の粒子で分散している、いわゆる、海ノ島構造をとることができるゴムがよい。平均粒径が上記の範囲外では、本発明の高信頼性が得られず、性能の低下がある。また、ゴムの使用量は、エポキシ樹脂、ゴム及び硬化剤の合計 100重量部に対して、通常 0.5~25重量部、好ましくは 2~20重量部である。この量が 0.5重量部未満では、湿潤雰囲気時の接着強度が充分でなく、25重量部を越えると、封止材の粘度が上昇し、封止材の印刷性等の作業性が落ちたり、予備乾燥後の接着面に粘着力が乏しくなる等の支障がでる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明で用いる充填剤としては、(1)炭

酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム等のケイ酸塩；酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、二酸化ケイ素等の酸化物；チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤、及び、(2)ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、ポリエステル粉、ポリ塩化ビニル粉、ポリステレン粉、ポリ酢酸ビニル粉、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリレート粉、ポリウレタン粉、尿素樹脂粉、フェノール樹脂粉、ベンゾグアナミン樹脂粉、エポキシ樹脂粉等の有機充填剤がある。これらの充填剤の添加量は、本発明に用いる封止材の組成、特に充填剤そのものの種類により大きく変化するが、一般的には、エポキシ樹脂、ゴム及び硬化剤の合計 100重量部に対して 1~100 重量部の範囲が望ましい。この量が 1 重量部未満では、塗布作業性が悪く、塗布されたパターンの保持性も劣る等の欠陥を生じやすい。また、この量が 100 重量部を越えると、スクリーン印刷等による塗布に支障をきたしがちである。なお、充填剤の混合に当っては、スクリーン印刷時のスクリーンの目詰り防止等のため三本ロール等で混練し微細化して使用することが望ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】本発明で用いる溶剤の沸点が 70 $^{\circ}\text{C}$ 未満では、封止材の貯蔵中又は封止材塗布作業中に溶剤が揮発して封止材の粘度が上がり、作業性を悪化させる傾向がある。また、溶剤の沸点が 250 $^{\circ}\text{C}$ を越えると、予備乾燥工程に長時間を要するとともに、塗布された封止材中に溶剤が残留してセル中の液晶の性能を低下させる危険性があり、かつ接着性が不足することがある。本発明で溶剤を添加する理由は、封止材に流動性を与え、適度な塗布性を与えるためである。したがって、溶剤の添加量はこれらの条件を満たすように調節することが必要であるが、一般的には、エポキシ樹脂、ゴム及び硬化剤の合計 100重量部に対して 0~70重量部の範囲が適当である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】合成例2

合成例1と同様に操作して、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂 613部を製造した。次に、これにヒドロキシエチルアクリレート5部、ブチルアクリレート10部、及び、アゾビスイソブチロニトリル1部を加え、70 $^{\circ}\text{C}$ で

3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とアクリルエステル系とのグラフト重合体を製造した。更に、これに、分子中にメトキシ基を有するシリコン中間体70部、及び、ジブチルスズジラウレート 0.3部を加え、1時間反応させた。反応の後半30分間、20Torrの減圧下で生成するメタノールを留去した。このようにしてエポキシ樹脂の変成樹脂とシリコン化合物とのグラフト体を製造した。これに、二液の常温硬化型シリコンゴムの混合液（1：1重量比）300部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコンゴムの分散したエポキシ樹脂を製造した。この重合体（A-2）は平均粒径1.5 μm のいわゆる海ノ島構造を有しており、エポキシ当量308 g/eq、ゴム含有量30.0%である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】合成例3

合成例1と同様に操作して、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂 613部を製造した。次に、これにラジカル反応性シリコンオイル50部、及び、アゾビスイソブチロニトリル1部を加え、70℃で3時間、更に90℃で1時間重合させ、エポキシ樹脂とシリコン化合物とのグラフト重合体を製造した。更に、これに、二液の常温硬化型シリコンゴムの混合液（1：1重量比）300部を加え、強撹拌しながら2時間反応させ、シリコンゴムの分散したエポキシ樹脂を製造した。この重合体（A-3）は平均粒径0.5 μm のいわゆる海ノ島構造を有しており、エポキシ当量297 g/eq、ゴム含有量31.1%である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】実施例1～3

表1（表1）の各種成分の中、エポキシ樹脂A、エポキシ樹脂B、重合体（A-1）～重合体（A-3）、及び硬化剤（アジピン酸ジヒドラジド）のそれぞれ1部に対し、混合溶剤（n-ヘキサン/酢酸エチル＝9/1重量比）10部の割合で混合し、常温で3時間強撹拌し、溶剤抽出させ、溶剤を除去乾燥した。その後、上記の抽出操作で得た四成分及び他の成分を、表1（表1）のような割合でヘンシェルミキサー、ダルトンミキサー又はボールミルの混合機にて混合し、三本ロールにて粒径が10 μm 以下（好ましくは5 μm 以下）になるまで混練する。混練物 100部、及び、スペーサー（径5 μm 、ミルドファイバー）1.5部を室温で充分混合する。得られた液晶封止用樹脂組成物を1枚目のガラス基板（透明電極

付き）に液晶封入口を残して、スクリーン印刷（325メッシュ）した。次に、90℃で20分間予備乾燥し、室温にて冷却した。更に、得られたガラス基板に2枚目のガラス基板（透明電極付き）を張り合わせ、蝶クリップで圧着した後、150℃で60分間本硬化させた。ここで得られた空パネルについて、下記のように評価し、その結果を表3（表3）に示した。一方、得られた空パネルにおいて、液晶封入口からビフェニル型液晶を封入し、封入口をストラクトボンドES-280（商品名、三井東圧化学社製）で封じて、液晶パネルを作製した。得られた液晶パネルについて、下記のように評価し、その結果を表3（表3）に示す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】比較例1～4

実施例1～6における抽出操作を行わずに、表2（表2）のような割合で各種成分を混合機にて混合し、三本ロールにて粒径が10 μm 以下（好ましくは5 μm 以下）になるまで混練する。これ以降は実施例1～6と全く同様に操作して、空パネルと液晶パネルを得た。得られたものについて、実施例1～6と同様に評価し、その結果を表3（表3）に示す。なお、作製した空パネルと液晶パネルの評価は、次のように行なった。

・作業性：空パネルを作製するまでの印刷性、予備乾燥、張り合わせ、本硬化までの性能を総称しており、総合的に判定した。

評価 ×・・・問題あり、△・・・若干問題あり、

○・・・良好

◎・・・優れている

・パターン形状性：空パネルにおいて、樹脂硬化物からの透明な物質のにじみの有無とパターン形状の良否を顕微鏡（倍率200）で観察した。

評価 ×・・・透明物質多い、パターン形状乱れ

△・・・透明物質やや多い、パターン形状やや乱れ

○・・・透明物質なし、パターン形状良好

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】・電気特性：液晶パネルを80℃×95%RHの環境に2000時間放置後、端子間の比抵抗を測り、変化率の分布にて長期の信頼性の判定をした。

評価 ×・・・変動が大きく長期の信頼性に乏しい

△・・・変動が中で長期の信頼性にやや乏しい

○・・・変動が小で長期の信頼性良好

・密着性：液晶パネルを80℃×95%RHの環境に2000時

間放置後、ナイフを封入口から挿入してパネルの剥離状況を観察した。

評価 ×・・・簡単に剥離する、△・・・剥離やや難、○・・・剥離せず

・にじみ：液晶パネルを動作し、その配向不良にて顕微鏡で感知できないにじみを調べた。

評価 ×・・・配向不良が大きい、△・・・配向不

良が中程度である

○・・・配向不良が小で良好である

・油滴：液晶パネルを顕微鏡（倍率200）で観察し、油滴の個数を調べた。

評価 ×・・・油滴が多い、△・・・油滴が中程度である

○・・・油滴が小で良好である